PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-064159

(43)Date of publication of application: 05.03.2003

(51)Int.CI.

CO8G 59/62 CO8G 59/24 C08K 3/00 CO8L 63/00 H01L 23/29 H01L 23/31

(21)Application number: 2001-254839

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing:

24.08.2001

(72)Inventor: HIROKANE DAISUKE

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition for sealing a semiconductor having excellent characteristics of mold release properties, continuous moldability and solder crack resistance.

SOLUTION: This epoxy resin composition for sealing the semiconductor is characterized as essentially consisting of (A) 50-100 wt.% of a phenolaralkyl type epoxy resin containing a diphenylene skeleton in the whole epoxy resin, (B) 50-100 wt.% of a phenol resin containing the diphenylene skeleton in the whole phenol resin, (C) a curing accelerator, (D) an inorganic filler and (E) a reactional product of an oxidized a-olefin with ethanolamine and/or a reactional product of the oxidized a-olefin with an isocyanate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-64159 (P2003-64159A)

(43)公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51) Int.Cl.7		識 別記号	FΙ		ŕ	-7]-ド(参考)
• •	59/62		C08G 5	9/62		4 J 0 0 2
	59/24		5	9/24		4J036
C08K	3/00		C08K	3/00		4 M 1 0 9
C 0 8 L	63/00		C08L 6	3/00	С	
HOIL	23/29		H01L 2	3/30	R	
	20, 20	審査請求	未請求 請求項	頁の数4 OL	(全 6 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特顧2001-254839(P2001-254839)	(71)出願人	000002141 住友ベークラ	イト株式会社	
(22)出顧日		平成13年8月24日(2001.8.24)	(72)発明者	東京都品川区 廣兼 大介	(東品川2丁目 (東品川2丁目	5番8号
			I			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

(57)【要約】

【課題】 離型性、連続成形性、耐半田クラック性に優れた特性を有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) ジフェニレン骨格を含むフェノールアラルキル型エポキシ樹脂を全エポキシ樹脂中に50~100重量%、(B) ジフェニレン骨格を含むフェノール樹脂を全フェノール樹脂中に50~100重量%、(C) 硬化促進剤、(D) 無機質充填材及び(E) 酸化アルファオレフィンとエタノールアミンとの反応物及び/又は酸化アルファオレフィンとイソシアネートとの反応物を必須成分とすることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 一般式(1)で示されるエポキシ樹脂を全エポキシ樹脂中に50~100重量%、(B) 一般式(2)で示されるフェノール樹脂を全フェノール樹脂中に50~100重量%、(C)硬化促進剤、(D)無機質充填材及び(E)酸化アルファオレフィンとエタノールアミンとの反応物及び/又は酸化アルファオレフィンとイソシアネートとの反応物を必須成分とすることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

(Rは、水素原子又は炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基から選択される基であり、互いに同一であっても、異なっていてもよい。nは、平均値で $1 \sim 3$ の正数)

【化2】

(Rは、水素原子又は炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基から選択される基であり、互いに同一であっても、異なっていてもよい。nは、平均値で $1 \sim 3$ の正数)

【請求項2】酸化アルファオレフィンが、炭素数20~70である請求項1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】酸化アルファオレフィンとエタノールアミンとの反応物及び/又は酸化アルファオレフィンとイソシアネートとの反応物が、全エポキシ樹脂組成物中0.02~0.5重量%である請求項1又は2記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】請求項1、2又は3記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、離型性、連続成形性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び耐半田クラック性に優れた半導体装置に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、電子機器の高度化、軽薄短小化が 求められる中、半導体素子の高集積化、表面実装化が進 んでいる。これに伴い半導体封止用エポキシ樹脂組成物 への要求は益々厳しくなっているのが現状である。特に 半導体装置の薄型化に際しては、金型とエポキシ樹脂組 成物の硬化物との間の離型不足に伴う応力の発生によ り、半導体装置内部の半導体素子自体にクラックを生じたり、硬化物と半導体素子との界面における密着性を低下させるといった問題が生じている。又環境問題に端を発した半田の脱鉛化による半田リフロー温度の上昇に伴い、半導体装置中に含まれる水分の気化によって発生する爆発的な応力による耐半田クラック性が、以前にもまして大きな問題となってきている。

【0003】耐半田クラック性を向上させるための種々 の提案がされている。例えば一般式(1)で示されるエ ポキシ樹脂と一般式(2)で示されるフェノール樹脂を 用いたエポキシ樹脂組成物が提案されており、この樹脂 系は、その骨格中に疎水性の構造を多く含むことから硬 化物の吸水率が低く、又架橋密度が低いためガラス転移 温度以上の髙温域での弾性率が小さい特徴を有し、この エポキシ樹脂組成物の硬化物は低吸水率を示し、半田リ フロー時における水分の気化による爆発的な応力を低減 でき、又熱時に低弾性率であることから半田リフロー時 に発生する熱応力が小さくなり、結果として耐半田クラ ック性に優れる特性を有しているが、この樹脂系は、疎 水部を多く含むために金属部材との密着性に劣り、従来 の離型剤を用いた場合、更に密着力が低下し耐半田クラ ック性の悪化を引き起こすといった問題がある。このた め上記エポキシ樹脂組成物の硬化物と金属部材との密着 力を損ねることなく、離型性に優れた新規の離型剤の開 発が求められている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低吸水、低 応力の特性を有する樹脂成分と特定の離型剤を用いた半 導体封止用エポキシ樹脂組成物及びこれを用いた半導体 装置であり、半導体装置の成形時の離型性、連続成形性 に優れ、かつ耐半田クラック性に優れた半導体装置を提供するものである。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、 [1] (A) 一般式 (1) で示されるエポキシ樹脂を全エポキシ樹脂中に $50\sim100$ 重量%、 (B) 一般式 (2) で示されるフェノール樹脂を全フェノール樹脂中に $50\sim100$ 重量%、 (C) 硬化促進剤、 (D) 無機質充填材及び

(E)酸化アルファオレフィンとエタノールアミンとの 反応物及び/又は酸化アルファオレフィンとイソシアネ ートとの反応物を必須成分とすることを特徴とする半導 体封止用エポキシ樹脂組成物、

[0006]

50

(Rは、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基から選

3

択される基であり、互いに同一であっても、異なってい てもよい。 n は、平均値で1~3の正数)

[0007]

$$\begin{array}{c|c}
(\text{K} 4) \\
\text{OH} \\
\text{CH}_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R & R & R & QH \\
\text{CH}_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{2}
\end{array}$$

(Rは、水素原子又は炭素数 $1\sim4$ のアルキル基から選択される基であり、互いに同一であっても、異なってい 10 てもよい。nは、平均値で $1\sim3$ の正数)

【0008】[2]酸化アルファオレフィンが、炭素数20~70である第[1]項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物、[3]酸化アルファオレフィンとエタノールアミンとの反応物及び/又は酸化アルファオレフィンとイソシアネートとの反応物が、全エポキシ樹脂組成物中0.02~0.5重量%である第[1]項又は

[2] 項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

[4] 第[1] 項、[2] 項又は[3] 項記載の半導体 封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止し てなることを特徴とする半導体装置、である。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明で用いられる一般式 (1) で示されるエポキン樹脂は、樹脂骨格中に疎水性の構造 を多く含むことから硬化物の吸水率が低く、又架橋密度 が低いため、ガラス転移温度以上の高温域での弾性率が 小さいといった特徴を有する。そのための樹脂を用いた 半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物は低吸水率を 示し、半田リフロー時における水分の気化による爆発的 な応力を低減できる。又熱時に低弾性率であることから 半田リフロー時に発生する熱応力が小さくなり、結果と して耐半田クラック性に優れる。一般式(1)で示され るエポキシ樹脂の低吸水率、低弾性率、低熱応力等の特 徴を最大限発現させるには、一般式(1)で示されるエ ポキシ樹脂を全エポキシ樹脂中に50重量%以上含む必 要がある。併用する場合の他のエポキシ樹脂としては、 例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾー ルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹 脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、スチルベン型エポ キシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、フェ ノールアラルキル(フェニレン骨格を含む)型エポキシ 樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフ エノールメタン型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポ キシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポ キシ樹脂等があり、これらは単独でも混合して用いても よい。一般式(1)で示されるエポキシ樹脂の具体例を 以下に示すが、これらに限定されるものではない。

[0010]

【化5】

(nは、平均値で1~3の正数)

【0011】本発明で用いられる一般式(2)で示されるフェノール樹脂は、樹脂骨格中に疎水性の構造を多く含むことから硬化物の吸水率が低く、又架橋密度が低いため、ガラス転移温度以上の高温域での弾性率が小さいといった特徴を有する。そのためこの樹脂を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物は低吸水率を示し、半田リフロー時における水分の気化による爆発的な応力を低減できる。又熱時に低弾性率であることから半田リフロー時に発生する熱応力が小さくなり、結果として耐半田クラック性に優れる。一般式(2)で示されるフェノール樹脂の低吸水率、低弾性率、低熱応力等の特徴を最大限発現させるには、一般式(2)で示されるフェノール樹脂を全フェノール樹脂中に50重量%以上含む必要がある。併用する場合の他のフェノール樹脂とし50

ては、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、トリフェノールメタン樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂等があり、これらは単独でも混合して用いてもよい。一般式(1)で示されるエポキシ樹脂の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。本発明に用いられる全エポキシ樹脂のエポキシ基と全フェノール樹脂のフェノール性水酸基の当量比としては、好ましくは0.5~2であり、特に0.7~1.5が望ましい。0.5~2を外れると耐湿性、硬化性等が低下するので好ましくない。

[0012]

【化6】

$$\begin{array}{c|c}
 & OH \\
\hline
 & CH_2 \\
\hline
 & OH \\
\hline
 & CH_2 \\
\hline
 & OH \\
\hline
 & H
\end{array}$$
(5)

(nは、平均値で1~3の正数)

【0013】本発明で用いられる硬化促進剤としては、エポキシ樹脂とフェノール樹脂との架橋反応の触媒となり得るものを指し、例えばトリブチルアミン、1,8ージアザビシクロ(5,4,0)ウンデセンー7等のアミン系化合物、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート塩等の有機リン系化合物、2ーメチルイミダゾール等のイミダゾール化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。又これらの硬化促進剤は単独でも混合して用いてもよい。

【0014】本発明で用いられる無機質充填材としては、例えば溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミ等が挙げられる。無機質充填材の配合量を特に多くする場合は、溶融シリカを用いるのが一般的である。溶融シリカは破砕状、球状のいずれでも使用可能であるが、溶融シリカの配合量を高め、かつエポキシ樹脂組成物の溶融粘度の上昇を抑えるためには、球状のものを主に用いる方が好ましい。更に球状シリカの配合量を高めるためには、球状シリカの粒度分布がより広くなるように調整することが望ましい。

【0015】本発明で用いられる酸化アルファオレフィ ンとエタノールアミンとの反応物又は酸化アルファオレ フィンとイソシアネートとの反応物は、石油留分から得 られるアルファオレフィンを酸化して得られるカルボキ シル基や水酸基を有する酸化アルファオレフィンとエタ ノールアミン又はイソシアネートとを反応させて得られ る。一般的にアルファオレフィンは、エポキシ樹脂やフ ェノール樹脂との相溶性に乏しいため、過度に染み出す ことで金型汚れを引き起こすという欠点を有している。 これに対し酸化アルファオレフィンは、エポキシ樹脂や フェノール樹脂と適度に相溶することで、金型汚れを引 き起こすことなく良好な離型性を示す。 しかしながら酸 化アルファオレフィンは、長時間高温にさらされること により一部が熱分解し徐々に離型性を低下させるという 欠点がある。本発明の酸化アルファオレフィンとエタノ ールアミンとの反応物又はイソシアネートとの反応物を 用いると高温での熱分解を抑えることができ、金型を高 温で長時間放置しても優れた離型性を維持することがで きるという特徴がある。本発明で用いられる酸化アルフ ァオレフィンの炭素数としては20~70、更に好まし ○ くは40~60が望ましい。炭素数が20未満の場合、 エポキシ樹脂やフェノール樹脂と相溶しすぎることで十 分な離型性が得られないおそれがあり、一方炭素数が7 0を越えるとエポキシ樹脂やフェノール樹脂との相溶性 に乏しく、過度に金型に染み出すことで金型汚れを引き 起こすことがある。なお本発明で用いる酸化アルファオ レフィンの炭素数とは、分子中に含まれる全ての炭素の 数を言う。

6

【0016】酸化アルファオレフィンとエタノールアミ ンとの反応物のアミン化又は酸化アルファオレフィンと イソシアネートとの反応物のウレタン化の割合は、特に 限定するものではないが、得られる離型剤中の窒素分と しては0.3~5重量%の含有率が望ましい。アミン化 又はウレタン化部分が多過ぎると、離型剤自体の粘度が 上昇し材料化が困難になるおそれがあり好ましくない。 酸化アルファオレフィンとエタノールアミンとの反応物 又は酸化アルファオレフィンとイソシアネートとの反応 物の添加量としては、全エポキシ樹脂組成物中に0.0 2~0. 5重量%が好ましい。0. 02重量%未満の場 合では十分な離型性が得られないおそれがあり、0.5 重量%を越えると成形時に半導体装置内部の半導体素子 やそれを搭載するリードフレームとエポキシ樹脂組成物 の硬化物との界面に移行するため、密着性を著しく損な い耐湿性を低下させ、その結果として耐半田クラック性 に悪影響を及ぼす。更に過度に染み出すことで金型汚れ が発生するおそれがあるので好ましくない。

【0017】エタノールアミン反応物は酸化アルファオレフィンの水酸基或いはカルボキシル基とをエタノールアミンと反応させアミン化させて得られ、一方イソシアネート反応物は酸化アルファオレフィンの水酸基或いはカルボキシル基とをメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート等のイソシアネート類と反応させウレタン化させて得られる。これらのものは、東洋ペトロライト(株)より市販されており市場より容易に入手できる。酸化アルファオレフィンとエタノールアミンとの反応物と酸化アルファオレフィンとイソシアネートとの反応物と酸化アルファオレフィンとイソシアネートとの反応物と酸化アルファオレフィンとイソシアネートとの反応物は単独でも併用してもよく、又前記離型剤の特性を損なわない範囲で他の離型剤と併用してもよい。併用できる離型剤としては、例えばカルナバワックス等の天然ワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックス、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸の金属塩類等が挙げら

7

れる。

【0018】本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)~(E)成分を必須成分とするが、これ以外に必要に応じてカップリング剤、臭素化エポキシ樹脂、三酸化アンチモン、リン化合物等の難燃剤、カーボンブラック等の着色剤、シリコーンオイル、シリコーンゴム、合成ゴム等の低応力剤、酸化防止剤等の各種添加剤を適宜配合してもよい。本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)~

(E) 成分及びその他の添加剤等をミキサー等を用いて 混合後、加熱ニーダ、熱ロール、押し出し機等を用いて 10 加熱混練し、続いて冷却、粉砕して得られる。本発明の エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子等の電子部品を 封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモ ールド、コンプレッションモールド、インジェクション モールド等の従来からの成形方法で硬化成形すればよ い。

[0019]

【実施例】以下、本発明を実施例で具体的に説明する。 配合割合は重量部とする。

実施例1

式 (3) のエポキシ樹脂(軟化点5.8 $^{\circ}$ 、エポキシ当量2.74)8. 2重量部式 (5) のフェノール樹脂(軟化点6.7 $^{\circ}$ 、水酸基当量2.03)6. 0重量部1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7(以下、DBUという

0.2重量部

85.0重量部

0.3重量部

0.3重量部

球状溶融シリカ

化合物1

カーボンブラック

をミキサーを用いて混合した後、表面温度が95 Cと 25 Cの2 軸ロールを用いて20 回混練し、得られた混練 20 物シートを冷却後粉砕して、エポキシ樹脂組成物とした。得られたエポキシ樹脂組成物の特性を以下の方法で評価した。なお化合物 1 は、酸化アルファオレフィン(炭素数 50)とエタノールアミンとの反応物と、酸化アルファオレフィン(炭素数 50)とトルエンジイソシアネートとの反応物との重量比1:1 の混合物(融点 75 C、酸価2、酸化価30)である。

【0020】評価方法

スパイラルフロー: EMM I -1-66 に準じたスパイラルフロー測定用の金型を用いて、金型温度 175 \mathbb{C} 、注入圧力 6.9MPa、硬化時間 2 分で測定した。単位は cm。

離型性:トランスファー成形機を用いて、金型温度175 $^{\circ}$ $^{\circ$

連続成形性:トランスファー成形機を用いて、金型温度 40 175℃、注入圧力9.3MPa硬化時間1分で160 pQFP(24×24×1.4mm厚さ)を連続で成形した。カル落ち、パッケージ欠け等の成形不良が発生した時の成形ショット数を示した。

耐半田クラック性:トランスファー成形機を用いて、金型温度175℃、注入圧力9.3MPa、硬化時間1分で160pQFP($24\times24\times1.4$ mm厚さ)を成形し、175℃、8時間で後硬化させ、85℃、相対湿度85%の環境下で168時間放置し、その後260℃の半田槽に10秒間浸漬した。その後超音波探傷装置で内部を透視し、[(剥離発生パッケージ数) / (全パッケージ数) × 100]]を求め、0%のものを0、00%未満のものを0、00%以上のものを×とした。00%未満のものを0、00%以上のものを×とした。010個。

【0021】実施例2~5、比較例1~5

実施例1以外に用いた各成分は、以下の通りである。ビフェニル型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)、YX-4000HK、軟化点 105° C、エポキシ当量191)、フェノールアラルキル樹脂(三井化学(株)XLC-LL、軟化点 75° C)、化合物2、ステアリン酸亜鉛、酸化ポリエチレン(融点 94° C、酸価10C、酸化10C、放化分物 10C、酸化10C、放化分为10C、以外である。表1の配合に従い、実施例10C、酸化してエポキシ樹脂組成物を得、実施例10C に計算価した。結果を表1、表10Cに対

[0022]

【表1】

9

10

		表1							
		実施例							
1	成分	1	2	3	4	5			
式(3)のエポキシ樹脂	Α	8.2	8.2	8.2	4.5	4.4			
ピフェニル型エポキシ樹脂	A				2.3	2.3			
式(5)のフェノール樹脂	В	6.0	6.0	6.0	3.4	3.4			
フェノールアラルキル樹脂	В				2.0	2.0			
DBU	С	0.2	0.2	0,2	0.2	0.2			
球状溶融シリカ	D	85.0	85.0	85.0	87.0	87.0			
化合物1		0.3		0.2	0.3	0.2			
化合物2			0.3			0.2			
ステアリン酸亜鉛				0.1					
カーボンプラック		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			
スパイラルフロー		95	100	110	105	110			
離型性		0	0	0	0	0			
連続成形性		>500	>500	>500	>500	>500			
耐半田クラック性		0	0	0	0	0			

[0023]

【表2】

		表2							
		比較例							
	成分	1	2	3	4	5			
式(3)のエポキシ樹脂	A	8.2	8.2	8.2	2.1				
ビフェニル型エポキシ樹脂	Α				4.5	5.4			
式(5)のフェノール樹脂	В	6.0	6.0	6.1	1.6				
フェノールアラルキル樹脂	В				4.0	4.8			
DBU	С	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
球状溶融シリカ	D	85.0	85.0	85.0	87.0	89.0			
化合物1	E				0.3	0.2			
酸化ポリエチレン		0.3		0.1					
カルナパワックス			0.3	0.1					
カーボンブラック		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			
スパイラルフロー		95	100	110	110	110			
離型性		0	0	Δ	0	0			
連続成形性		100	>500	100	>500	>500			
耐半田クラック性		×	×	Δ	×	Δ			

[0024]

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、離型 形性に優れ、かつ耐性性、耐半田クラック性に優れた特性を有しており、これ 30 を得ることができる。

を用いて半導体素子を成形封止する時の離型性、連続成 形性に優れ、かつ耐半田クラック性に優れた半導体装置 を得ることができる

フロントページの続き

H 0 1 L 23/31

(51) Int.C1.7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4J002 CD041 DE148 DF018 DJ008 DJ018 EJ016 EJ036 EJ046

EN019 ER009 EU077 EU117

EW017 EW177 EY017 FD018

FD146 FD157 FD169 GJ02

GQ05

4J036 AA01 AD11 AD12 AE05 AE07

DAO1 DAO2 DB05 DB10 DC02

DC40 DC41 DC46 DD07 FA02

FA05 FA06 FB06 GA04 JA07

4M109 AA01 BA01 CA21 EA03 EB03

EB04 EB09 EB12 EC05 EC20